

(54) EXPANDED RESIN MOLDING

(11) 58-93731 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-191788 (22) 1.12.1981
 (71) TORAY K.K. (72) HIROKAZU KOBAYASHI(2)
 (51) Int. Cl.³. C08J9/04

PURPOSE: An expanded resin molding having mechanical properties excellent in isotropy, prepared by expansion-molding an aromatic polycondensate showing optical anisotropy in a molten state.

CONSTITUTION: An expanded resin molding, cell content of 5~75vol%, prepared by expansion-molding an aromatic polycondensate showing optical anisotropy in a molten state, e.g., p-hydroxybenzoic acid type fully aromatic polyester consisting of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid. Imparting of a cell structure to a crystalline polymer molding allows the polymer molecular chains to take a structure in which the chains are highly oriented along the surfaces of cells and makes it possible to obtain mechanical properties excellent in isotropy because of the effect of three-dimensional orientation.

(54) DOPE FOR PRODUCING POROUS MOLDING

(11) 58-93733 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-190916 (22) 30.11.1981
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) KUNIIHIKO OKAJIMA(1)
 (51) Int. Cl.³. C08J9/28//C08J9/26

PURPOSE: To provide a dope for producing porous moldings of hydrophobic high-molecular compds. by using the same solvent compsn. as the coagulating solvent, consisting of a hydrophobic high-molecular compd., a water-soluble high-molecular compd. and a halogenated acetic acid and optionally water.

CONSTITUTION: The titled dope consists of a hydrophobic high-molecular compd. (such as a cellulose ether or a cellulose ester having hydrophobic side chains with a degree of substitution of 1 or above), a water-soluble high-molecular compd. (such as a cellulose derivative having ionic substituents with a degree of substitution of 0.35 or above, a cellulose derivative having hydrophobic side chains with a degree of substitution of 0.4~0.95, or PVA with, and a halogenated acetic acid such as monochloroacetic acid or a mixture of said acid with water in a proportion of 2~150pts.wt. water-soluble high-molecular compd. per 100pts.wt. hydrophobic high-molecular compd. Various hydrophobic high-molecular compds. and water-soluble high-molecular compds. can be dissolved by using solvents in combination of the same solvents or the same non-solvents. Thus, the porous moldings of the hydrophobic high-molecular compds. can be economically produced.

(54) PRODUCTION OF POROUS MEMBRANE OF HYDROPHILIC POLYVINYLIDENE FLUORIDE RESIN

(11) 58-93734 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-190688 (22) 30.11.1981
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKAHARU AKETO(1)
 (51) Int. Cl.³. C08J9/36//B01D13/04,C08J9/26

PURPOSE: To produce a porous membrane having excellent water permeability and resistance to chemicals and heat and suitable for use in the filtration of water-based liquids, by treating a porous membrane of polyvinylidene fluoride resin with an aq. soln. of an alkali.

CONSTITUTION: A porous membrane (e.g. one having an average particle size of 0.01~5 μ , a porosity of 30~95% and a section thickness of 0.005~25mm) of polyvinylidene fluoride resin or said resin and a hydrophilic inorg. fine powder such as fine silicic acid powder, is treated with an aq. soln. of an alkali. If desired, the hydrophilic inorg. fine powder is removed to produce the titled porous membrane. This membrane undergoes no change in water permeability with time, has excellent resistance to heat and chemicals and is suitable for use in the filtration of water and water-based liquids.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—93734

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/36
// B 01 D 13/04
C 08 J 9/26

識別記号
CEW
1 0 1

庁内整理番号
7438—4F
7430—4D
7438—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月3日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 親水性ポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法

⑮ 特 願 昭56—190688

⑯ 出 願 昭56(1981)11月30日

⑰ 発 明 者 明渡隆治

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 松田一雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

明 細 書

1. 発明の名称

親水性ポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン(以下、P V D Fと略す)樹脂またはP V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法
2. P V D F樹脂またはP V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜を、有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法
3. P V D F樹脂からなる多孔膜を炭酸処理した後、直ちにアルカリ水溶液または有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法
4. P V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理し、次いで残存する

微粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法

5. P V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜を有機溶剤を含んだアルカリ水溶液で処理し、次いで残存する無機微粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は水及び水系液体のろ過に通した多孔膜の製造方法に関するものであり、更に詳しくはP V D F樹脂からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理またはP V D F樹脂と親水性無機微粉体とからなる多孔膜をアルカリ水溶液処理すると同時にもしくはその後無機微粉体を抽出することよりなる透水性、耐薬品性、耐熱性に優れた多孔膜の製造方法に関するものである。

近年、高分子化合物を材料とした多孔膜に関する技術はめざましい進歩をとげており特に孔が通過孔の形態を有している多孔膜は各種フィルター要素としてその利用が拡大している。この中でも

特に親水性を有する多孔膜は、電子工業用純水の製造、医薬品製造時の原水の除菌等水及び水系液体の精密フィルターとして優れた機能を有している。

従来、親水性高分子化合物を材料とした多孔膜としては、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアミド等が知られている。これらの親水性高分子化合物を材料とした多孔膜は水及び水系液体との親和性があるため水及び水系液体の通過に遅延しているが、逆に水との親和性があることにより水及び水系液体中で膨潤が起こり易くなる。このため水及び水系液体の通過時に多孔膜の形態が物理的に変化する（材質が圧力で変形することにより細孔がつぶれる）圧縮化現象を生じ、経時的に透水性能が減少するという欠点があり、この傾向は高圧高圧通過ほど著しくなるという問題を有している。さらに耐薬品性にも劣るという問題もある。

前述のこれら親水性高分子化合物を材料とした多孔膜の問題を解決するために、親水性高分子化

合物を材料とした多孔膜を用いた多孔膜の細孔表面及び膜の外表面のみを親水化することにより上記問題が解決出来るものと考えて検討されている。その1つの方法として、親水性高分子化合物からなる多孔膜に界面活性剤を膜に塗布しておく方法があるが、この場合経時と共に界面活性剤が次第に浸出し汚染の汚染が問題となり、またひとたび膜を乾燥させるともはや親水性を示さなくなり根本的な解決法とは言えない。

さらに、親水性高分子化合物からなる多孔膜に親水性を与えるため、膜表面に親水性モノマーをグラフト重合させる種々の方法が提案されている（例えば特公昭56-44098号）が、反応が複雑であり、主鎖の切断、架橋、グラフト効率等の相互の絡み合いの調整が困難であり、多孔性空間内部にまで均一にグラフト重合が進行し難く、また孔径が小さくなるほど親水性が不均一となつてくるという欠点があり、さらに一般に耐薬品性にも問題がある。

すなわち、既存技術では透水性、耐熱性、耐薬

品性を兼ね備え、かつ製造プロセスが簡易な親水性多孔膜は得られなかった。

そこで、本発明者らは鋭意検討の結果、耐熱性に優れるPVDフ樹脂多孔膜を酸樹脂に特有の簡易な方法により表面親水化することにより上記既存技術の欠点をすべて解決し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明はオ1にPVDフ樹脂またはPVDフ樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDフ樹脂多孔膜の製造方法に関するものであり、オ2にPVDフ樹脂またはPVDフ樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜を有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDフ樹脂多孔膜に関するものであり、オ3にPVDフ樹脂からなる多孔膜を酸樹脂処理した後、直ちにアルカリ水溶液または有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDフ樹脂多孔膜の製造方法に関するものであり、さらにオ4およびオ5はPVDフ樹脂と親

水性無機微粉体からなる多孔膜を上記1, 2に従って処理し、次いで製成する微粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性PVDフ樹脂多孔膜の製造方法に関するものである。

本発明におけるPVDフ樹脂としては、PVDフホモポリマー及び四フッ化エチレン(TFE)四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン(FEP)三フッ化塩化エチレン(CTFE)エチレン-四フッ化エチレン(ETFE)等との二種以上の共重合体であつてもよい。

本発明における親水性無機微粉体は、一種または二種以上で用いることができる。二種以上混合して用いる場合は、少なくとも一種が親水性であればよい。無機微粉体の例としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、酸化マグネシウム、珪藻土、食塩、砂等が挙げられる。中でも親水性無機微粉体として、微粉珪酸を用いるのが好ましい。

親水性無機微粉体を用いることにより、多孔膜を

浸漬処理することなしにアルカリ水溶液に漬らすことができ、処理がより簡便となる。

本発明に用いる多孔膜は、平均孔径0.01～5μ、好ましくは0.08～1μ、気孔率30～95%好ましくは50～90%、肉厚0.005～2.5mm、好ましくは0.025～2.5mmであれば延伸されていても或いは未延伸でもよい。多孔膜の形状としては、平膜はもとよりチューブ状膜、中空糸状等いずれの形状であつてもよい。

このような多孔膜の製造方法としては公知の方法が適用でき、例えば特開昭55-99934号に示されるようなマイクロ相分離法がある。その他放射線照射法（特開昭54-11971号）、溶融法、延伸法（例えば特開昭49-22472号）、焼結法が適用できる。

本発明に用いられるアルカリ水溶液は、多孔膜に親水性を賦与するためのものである。本発明に用いられるアルカリ水溶液としては、あらゆるアルカリ-ヒドロキシドの水溶液が好ましい。すなわちセシウム、ルビジウム、リチウム、

ナトリウム、及びカリウム-ヒドロキシドの水溶液が用いられる。中でもナトリウム及びカリウム-ヒドロキシドの水溶液を用いることが好ましい。市販のアルカリ-ヒドロキシドは不純物かな量のアルカリ-カルボナートを含んでいる。しかしここで言うアルカリ-ヒドロキシドの概念は、かかる市販の苛性アルカリをも含むものである。

次に本発明の表面親水性PVD樹脂多孔膜のアルカリ水溶液処理方法について詳しく説明する。

PVD樹脂またはPVD樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜を、30℃以上該樹脂の融点より5℃以上低い温度で、所望の処理温度次で80重量パーセント以下の濃度のアルカリ水溶液に浸漬し、数秒ないし数十時間処理するのが好ましい。30℃未満の処理温度では、溶解度の関係からアルカリ水溶液の濃度の上限が決まり、この上限の濃度水溶液ですら処理に長時間を必要とし実用的でない。またPVD樹脂の融点より5℃以上低い温度を超えると、PVD樹脂の一部

が溶解し多孔膜の孔形状が変化し、場合によつては迷通孔を保持し得なくなり好ましくない。従つてアルカリ水溶液処理温度は30℃以上該樹脂の融点より5℃以上低いことが必要である。また、アルカリ水溶液の濃度が80重量%を超えると、膜の強度低下が著しく実用的でない。従つてアルカリ水溶液濃度は80%以下が好ましい。

この場合、PVD樹脂からなる多孔膜はアルカリ水溶液に濡れないのでアルカリ水溶液浸漬直前に浸漬処理を施すとアルカリ水溶液による処理時間が短縮され有用である。

ここでいう浸漬処理とは多孔膜をアルカリ水溶液に浸漬した膜ただちにアルカリ水溶液と置換し得る液体により多孔膜の細孔表面及び外表面を濡らすことを意味する。この様な液体として例えばメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコールが用いられる。

本発明において、アルカリ水溶液に、PVD樹脂を溶解または膨潤せしめ且つ水溶性の有機溶剤を10重量パーセント以下、好ましくは5重量

パーセント以下含有させることができる。

アルカリ水溶液に有機溶剤を含有させることにより、アルカリ水溶液処理と向程度の親水性を与える場合、処理時間が短縮され有用である。

PVD樹脂を溶解または膨潤せしめる有機溶剤を含有するアルカリ水溶液を用いる場合、該有機溶剤が10重量パーセントを超えると、処理された多孔膜の劣化が生じ膜の機械的強度の低下が顕著であり実用に供せうる多孔膜が得られ難い。

実用上、有機溶剤の含有量としては10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。かかる有機溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトン等が用いられる。

また、PVD樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜のアルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理では、処理中に親水性無機微粉体が抽出されてもよく、或いはアルカリ水溶液処理後残存する微粉体を抽出剤により抽出除去することも可能である。

本発明における無機微粉体の抽出剤は、かかる無機微粉体を溶解し且つP V D F樹脂に不活性であり、P V D F樹脂を溶解しないあらゆる溶剤を用いることができる。

このような無機微粉体の抽出剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム等には塩酸、硫酸等が、微粉珪酸には硝酸が、亜硫酸マグネシウム、食塩、砂類には水が用いられる。抽出が終了した多孔膜中には実質的に無機微粉体は残存しない。

アルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理及び場合により親水性無機微粉体の除去が終了した多孔膜は、水洗して乾燥することにより親水性P V D F樹脂多孔膜が得られる。

以上の通り、本発明はP V D F樹脂またはP V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理し、場合により、次いで親水性無機微

粉体を除去することを包含する親水性P V D F樹脂多孔膜の製造方法である。

このような方法により透水性の経時変化のない耐熱性、耐薬品性に優れた多孔膜を製造することができ、従つて水及び水系液体の用途に有用である。

本発明において、多孔膜の気孔率を高めるために及び孔径をコントロールするために、P V D F樹脂またはP V D F樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理した後、1軸または2軸に延伸してもよく、逆に1軸、2軸に延伸してから処理してもよい。

また、得られた親水性P V D F樹脂多孔膜を分岐処理（多孔膜の細孔内部に適当な液体を含ませることにより、通常の分岐処理が可能である）することによりエレクトレット化された多孔膜を得ることが出来る。

次に本発明の効果を明らかにするために実施例を示すが、本発明は、これらの実施例によつて限定されるものではない。

実施例1～10

ポリフッ化ビニリデン樹脂（鳥羽化学（株）製KFポリマー#1000）15重量部、溶解剤としてジメチルアセトアミド65重量部、界面活性剤としてポリエチレングリコール（平均分子量200（PEG 200））20重量部からなる溶液を作り、この溶液100gに対しポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（花王アトラス（株）、商品名トウイーン80）を1g加え、均一な溶液とした。本溶液を60℃に保温しガラス板上にキャストし、直ちに70℃の水中に2分間浸漬した後、20℃水中で水洗、乾燥し膜厚0.20mm、空孔率79%、平均孔径0.2μmの多孔膜を得た。

次にこの多孔膜を種々の条件で苛性ソーダ及び苛性カリ水溶液処理し、水洗、乾燥後この膜の透水性、透水開始時の透水量及び1000時間後の透水保持率（透水開始時の透水量に対する割合（%））を測定した。結果を表-1に示す。

比較例1

孔径0.2μmのセルロース多孔膜（ミリポア（株）

製）を用い透水量の経時変化を測定したところ、1000時間後の透水保持率は70～80%であつた。

表-1に掲げた実施例1～10及び比較例1を比べ、アルカリ水溶液処理により透水保持率の優れた親水性P V D F樹脂多孔膜が得られることが判つた。

比較例2

実施例1～10のアルカリ水溶液処理前のPVDF樹脂多孔膜にCo 60γ線を空気中で1.0 Mrad照射後直ちに70℃のアクリル酸中に浸漬し、10時間グラフト重合を行ない、グラフトP V D F樹脂多孔膜を得た。この膜の透水圧は4～4.5 kg/cm²、透水量は2900g/cm²・hr・atmであつた。この膜及び実施例1～10で得た多孔膜を3.5%塩酸水溶液に、25℃で5時間浸漬後、透水量を測定したところ各々塩酸水溶液浸漬前の70%及び95～100%であつた。

このことよりアルカリ水溶液処理により、耐薬品性に優れた親水性P V D F樹脂多孔膜を得ること

が判つた。

実施例 11～15

アルカリ水溶液として、P V D F樹脂を溶解または膨潤し且つ水溶性の有機溶剤を含有したアルカリ水溶液を用いた以外は実施例 1～10と同様である。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率を測定した。結果を表-1に示す。実施例 1～10と比較して有機溶剤を併用することにより有機溶剤を用いない場合と、同じ処理条件でも親水性の程度が大きくなる。また同程度の親水性を得るにも有機溶剤を含んだアルカリ水溶液を用いることにより、処理時間が短縮されることが判つた。有機溶剤を併用した場合も透水保持性の優れた親水性 P V D F樹脂多孔膜が得られることが判つた。

実施例 16, 17

アルカリ水溶液処理直前にエタノール浸漬後乾燥した以外は実施例 1～10と同じである。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率の測定結果を表1に示す。実施例 3, 7と比べ、後

処理することにより処理時間が短縮されることが判つた。

表-1

	処 理 方 法	透 水 圧 (kg/cm^2)	透水量 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$)	100時間の 透水保持率(%)
実施例1	NaOH20wt% 30℃×60分	5.5～6	2900	95～100
2	" 50℃× 5分	3.5～4.5	2900	"
3	NaOH40wt% 30℃×30分	1.5～2.5	3000	"
4	" 70℃× 2分	1.5～2.5	3000	"
5	" 70℃×30分	0.1以下	3400	"
6	" 90℃× 2分	0.1以下	3500	"
7	NaOH60wt% 70℃× 2分	"	"	"
8	" 90℃× 1分	"	"	"
9	KOH 40wt% 70℃× 2分	0.1以下	"	"
10	" 90℃× 1分	"	"	"
実施例11	NaOH40wt%+アセトン1% 30℃×20分	1.5～2.5	3000	"
12	" +アセトン5% 30℃×30分	0.1以下	3500	"
13	" +アセトン10% 30℃×30分	0.1以下	"	"
14	NaOH40wt%+DMAc 1% 70℃×2分	0.2	3500	"
15	" +DMAc 5% 30℃×30分	0.1以下	"	"
実施例16	NaOH40wt% 30℃×20分	1.5～2.5	3000	"
17	NaOH60wt% 70℃× 1分	0.1以下	3500	"

実施例 18～23

微粉珪酸〔アエロジル 200 (商品名)〕54重量部、ジオクチルフタレート(DOP)107重量部をミキサーで充分混合したあと、さらにP V D F (KF#1000)100重量部加え、再度混合し均一な組成物とした。

当該混合物を溶解成形し平膜状のものを得た。成形された膜は、1,1,1-トリクロルエタン(クロロセンVG (商品名))中に5分間浸漬し、DOPを抽出したあと乾燥し、P V D Fと微粉珪酸からなる多孔膜を得た。

次いで当該多孔膜を種々の条件で可溶性ソーダ及び可溶性カリ水溶液処理した。この段階で該多孔膜中の微粉珪酸は大部分抽出されている。水洗、乾燥後、得られた多孔膜は、気孔率70%、平均孔径0.2 μ であつた。この膜の透水圧、透水量及び透水保持率を測定した。結果を表-2に示す。透水圧が低く透水保持率の優れた親水性P V D F樹脂多孔膜を得ることが判つた。

実施例 24～28

アルカリ水溶液として、P V D F樹脂を溶解または膨潤し且つ水溶性の有機溶剤を含有したアルカリ水溶液を用いた以外は実施例 18～23と同様である。

得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率の測定結果を表-2に示した。有機溶剤を併用することによりアルカリ水溶液処理時間が短縮されることが判つた。

(以下余白)

表 - 2

	処 理 方 法	透水圧 (kg/cm ²)	透水量 (g/m ² ・ hr-atm)	1000時間 後の透水保 持率(%)
実施例18	NaOH40wt% 30℃×30分	2.0~3.0	2800	95~100
19	70℃×10分	0.3	3250	"
20	90℃×2分	0.1以下	3300	"
21	70℃×2分	"	"	"
22	90℃×1分	"	"	"
23	90℃×1分	"	"	"
実施例24	NaOH40wt%+アセトン1% 30℃×25分	2.0~3.0	2800	"
25	" +アセトン5% 30℃×26分	2.0~3.0	2800	"
26	" +アセトン10% 30℃×10分	2.0~2.5	2800	"
27	NaOH40wt%+DMAc1% 70℃×30分	0.1以下	3300	"
28	" +DMAc5% 70℃×20分	0.1以下	3300	"

実施例29

実施例18~23でアルカリ水溶液処理の終了した多孔膜から微粉珪酸を細孔内部から完全に抽出するために25℃のフッ酸50%水溶液に60分間浸漬後水洗、乾燥した。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率は実施例18~23

と全く同じであつた。

実施例30

実施例24~28でアルカリ水溶液処理の終了した多孔膜から微粉珪酸を細孔内部から完全に抽出するために25℃のフッ酸50%水溶液に60分間浸漬後、水洗、乾燥した。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率は実施例24~28と全く同じであつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社